

Accession Nbr :

2003-903610 [82]

Sec. Acc. CPI :

C2003-257042

Sec. Acc. Non-CPI :

N2003-721452

Title :

A multilayer material useful for packaging and a printing ink useful for printing plastic or metal film and containing a hyperbranched polyurea polymer with amino- OH-, or protected isocyanate groups

Derwent Classes :

A14 A17 A23 A26 A92 G02 P73

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

(BADI) BASF DRUCKSYSTEME GMBH

Inventor(s) :

BEDAT J; BRUCHMANN B; KACZUN J; POGANIUCH P; STUMBE J;
WAGNER E

Nbr of Patents :

5

Nbr of Countries :

104

Patent Number :

WO200393001 A1 20031113 DW2003-82 B32B-027/00 Ger 29p *

AP: 2003WO-EP04286 20030425

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO
CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL
IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK
MN MW MX MZ NI NO NZ OM PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL
TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR
HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR
TZ UG ZM ZW

DE10219462 A1 20031120 DW2004-02 B32B-027/20

AP: 2002DE-1019462 20020430

AU2003232508 A1 20031117 DW2004-42 B32B-027/00

FD: Based on WO200393001

AP: 2003AU-0232508 20030425

BR200309590 A 20050301 DW2005-19 B23B-027/00

FD: Based on WO200393001

AP: 2003BR-0009590 20030425; 2003WO-EP04286 20030425

EP1517786 A1 20050330 DW2005-22 B32B-027/00 Ger

FD: Based on WO200393001

AP: 2003EP-0747355 20030425; 2003WO-EP04286 20030425

DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI
LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR

Priority Details :

2002DE-1019462 20020430

IPC s :

B23B-027/00 B32B-027/00 B32B-027/20 B32B-015/08 C09D-011/02 C09D-
011/10 C09D-175/02 C09D-201/00

Abstract :

WO200393001 A

NOVELTY - A multilayer material for packaging including at least one polymer film (1), at least one printed layer obtained by printing or coating with a printing ink, and a second film (2), where the printing ink comprising a hyperbranched polyurea polymer with functional groups selected from amino- OH-, or protected isocyanate groups is new.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) a printing ink for flexographic and intaglio printing, at least including a solvent or a solvent mixture, at least one colorant, at least one polymer binder and optional additives, where at least one of the polymer binders is a hyperbranched polyurea resin with functional groups selected from amino- OH-, or protected isocyanate groups;

(2) a printers lake (sic) including a solvent or a solvent mixture, at least one polymer binder and optional additives, where at least one of the polymer binders is a hyperbranched polyurea resin with functional groups selected from amino- OH-, or protected isocyanate groups.

USE - The multilayer material is useful in packaging production. The printing ink is useful for printing plastic or metal film (claimed), for preparation of the multilayer material (claimed), for priming a plastic or metal film or as a protective film (claimed).

ADVANTAGE - The use of a printing ink containing hyperbranched urea ensures outstanding adhesion between the layers so that no adhesion aid is required. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A05-J04 A08-E01 A12-P01 G02-A04A

Update Basic :

2003-82

Update Basic (Monthly) :

2003-12

Update Equivalents :

2004-02; 2004-42; 2005-19; 2005-22

Update Equivalents (Monthly) :

2004-01; 2004-07; 2005-03; 2005-04

This Page Blank (uspto)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093001 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/00,
C09D 201/00, 11/10

(74) Anwalt: POGANIUCH, Peter; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04286

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 2003 (25.04.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(30) Angaben zur Priorität: 102 19 462 30. April 2002 (30.04.2002) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; Sieglestr. 25, 70469 Stuttgart (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; ., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). BEDAT, Joelle [FR/FR]; 10, rue de Tanches, F-67850 Offendorf (FR). KACZUN, Jürgen [DE/DE]; In den Backhauswiesen 15, 67157 Wachenheim (DE). POGANIUCH, Peter [DE/DE]; Winterbergstr. 18, 67434 Neustadt (DE). WAGNER, Eva [DE/DE]; Webergasse 7, 67346 Speyer (DE). STUMBE, Jean-Francois [FR/FR]; 10, Rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR).

WO 03/093001 A1

(54) Title: MULTI-LAYER MATERIALS FOR PRODUCING PACKAGINGS

(54) Bezeichnung: MEHRSCHECHTMATERIALIEN ZUM HERSTELLEN VON VERPACKUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to multi-layer materials for producing packagings consisting of at least two films and a layer which is printed with a printing ink, said printing ink containing a hyperbranched polyurea comprising functional groups. The invention also relates to a printing ink containing a polyurea comprising functional groups, and to the use of said printing ink for producing multi-layer materials.

(57) Zusammenfassung: Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens 2 Folien sowie einer mit einer Druckfarbe gedruckten Schicht, wobei die Druckfarbe einen funktionelle Gruppen umfassenden hyperverzweigten Polyharnstoff enthält. Druckfarbe, die einen funktionelle Gruppen aufweisenden Polyharnstoff umfasst. Verwendung dieser Druckfarbe zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens 2 Folien sowie einer mit einer Druckfarbe gedruckten Schicht, wobei die Druckfarbe einen funktionelle Gruppen umfassenden hyperverzweigten Polyharnstoff enthält. Die

10 Erfindung betrifft weiterhin eine Druckfarbe, die einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff umfasst, sowie die Verwendung dieser Druckfarbe zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

15 Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen, insbesondere Lebensmittelverpackungen, sind bekannt. Als Beispiele seien EP-A 695 329, EP-A 707 956, EP 802 045, EP-A 1 008 442 oder EP-A 1 162 060 genannt. Derartige Mehrschichtmaterialien bestehen aus zwei oder mehreren Kunststofffolien, beispielsweise

20 Polyoleinfolien, Metallfolien oder metallisierten Kunststofffolien die, beispielsweise durch Laminieren und mit Hilfe geeigneter Kaschierkleber, miteinander verbunden werden. Bei den Folien kann es sich jeweils um einschichtige, aber auch um mehrschichtige, durch Coextrusion hergestellte Folien handeln. Die

25 Verbunde können noch weitere funktionale Schichten, beispielsweise Geruchssperrschichten oder Wasserdampfsperren umfassen.

Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen sind üblicherweise bedruckt oder beschichtet. Die Druckfarbe kann da-

30 bei auf die Oberfläche des Mehrschichtmaterials aufgebracht sein, sie kann sich aber auch zwischen zwei Folien befinden. Drucklacke werden entweder als Grundierung auf den Bedruckstoff aufgetragen (so genannte "primer") oder nach dem Druckvorgang als Schutzüberzug auf den bedruckten Bedruckstoff aufgetragen. Drucklacke 35 enthalten kein Farbmittel, sind aber abgesehen davon im Regelfalle ähnlich wie Druckfarben zusammengesetzt.

Die Anforderungen an Druckfarben bzw. Drucklacke, die zur Herstellung von mehrschichtigen Verpackungsmaterialien geeignet

40 sind, sind vielfältig. Beim Drucken auf nicht saugende Bedruckstoffe wie Polymer- oder Metallfolien kann die Druckfarbe naturgemäß nicht in den Bedruckstoff eindringen, sondern nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein getrockneter Film auf dem Bedruckstoff. Druckfarben für derartige Bedruckstoffe müssen 45 daher sehr gute filmbildende Eigenschaften sowie eine ganz besonders gute Haftfestigkeit aufweisen, damit sich der Druckfilm bei mechanischer Beanspruchung nicht wieder vom Untergrund ablöst. Da

Verbunde häufig chemisch unterschiedliche Folien enthalten, beispielsweise polare Polyamid- oder PET-Folien und unpolare Polyolefin-Folien, müssen geeignete Druckfarben auch auf verschiedenenartigen Untergründen gleichermaßen gut haften.

5

Druckfarben mit konventionellen Bindemitteln weisen auf vielen Bedruckstoffen keine ausreichende Haftfestigkeit auf, so dass Haftvermittler wie bestimmte Silane oder Titanate zugegeben werden müssen. Beispielhaft sei hier auf US 5,646,200 verwiesen.

10 Aber selbst bei Zusatz von Haftvermittlern ist die Haftung nicht auf allen Bedruckstoffen befriedigend, so dass sich die Folien von mehrschichtigen Verbundmaterialien voneinander lösen können. Da mehrschichtige Verbundmaterialien häufig im Lebensmittel-Bereich eingesetzt werden, ist es weiterhin generell wünschenswert, 15 auf niedermolekulare Bestandteile in Druckfarbenrezepturen so weit wie möglich zu verzichten. Aus ökonomischen Gründen ist es ohnehin wünschenswert.

Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers oder hyperverzweigte 20 Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur mit vielen Verzweigungsstellen und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie sind aber nur sehr umständlich in viel- 25 stufigen Synthesen synthetisierbar und sind dementsprechend nur in geringen Mengen verfügbar und sehr teuer.

Im Gegensatz dazu sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher 30 Länge und Verzweigung auf. Zur Synthese hyperverzweigter Polymere eignen sich insbesondere so genannte AB_x -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und 35 die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. - Rev. 40 Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) offenbart.

Harnstoffgruppen enthaltende hochfunktionelle Polymere sind prinzipiell bekannt, beispielsweise aus WO 98/50453 oder der noch unveröffentlichten deutschen Anmeldung DE 102 04 979.3. Mehr- 45 schichtmaterialien mit derartigen Polyharnstoffen sind bislang nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es, Mehrschichtmaterialien zur Herstellung von Verpackungen bereitzustellen, die eine verbesserte Haftung zwischen den einzelnen Folien aufweisen. Aufgabe war es insbesondere, polare Folien aufweisende Mehrschichtmaterialien bereitzustellen, die eine verbesserte Haftung zwischen den einzelnen Folien aufweisen. Aufgabe war es weiterhin, dazu geeignete Druckfarben und Drucklacke bereitzustellen, die außerdem möglichst wenig niedermolekulare Komponenten aufweisen und kostengünstig herzustellen sind.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mehrschichtmaterialien zum Herstellen von Verpackungen aus mindestens

- einer Folie 1 aus einem polymeren Material,
- 15 • mindestens einer eine Druckschicht, erhältlich durch Bedrucken oder Beschichten mit einer Druckfarbe,
- einer weitere Folie 2,

wobei die Druckfarbe mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff als Bindemittel umfasst und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappeten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.

In einem zweiten Aspekt der Erfindung wurde weiterhin eine Druckfarbe für den Flexo- und/oder Tiefdruck gefunden, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff handelt und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappeten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.

Weiterhin wurde die Verwendung dieser Druckfarbe zum Bedrucken von Kunststoff- oder Metallfolien und zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien gefunden.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurden Drucklacke gefunden, die mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe umfassen, wobei es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff handelt und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappeten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden. Weiterhin wurde deren

Verwendung zum Grundieren, als Schutzlack sowie zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien gefunden.

Überraschenderweise werden durch die Verwendung von Druckfarben 5 und Drucklacken mit hyperverzweigten Polyharnstoffen, die Amino-, OH- oder verkappte Isocyanat-Gruppen als Bindemittel aufweisen, Verbunde mit hervorragender Haftung zwischen den einzelnen Schichten erhalten. Der Zusatz von Haftvermittlern ist nicht mehr erforderlich. Dabei war es selbst für den Fachmann ganz besonders 10 überraschend und unerwartet, dass ohne Haftvermittler sogar bessere Ergebnisse erzielt werden, als wenn Haftvermittler zugesetzt werden. Insbesondere auf polaren Folien konnte die Haftung deutlich verbessert werden.

15 Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Die Folie 1 für das Mehrschichtmaterial besteht aus einem polymeren Material. Geeignete Folien für Verpackungsmaterialien sind beispielsweise in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 20 6th Edt., 2000, *Electronic Release* publiziert. Zu nennen sind beispielsweise Polyolefin-Folien wie Folien aus Polyethylen, Polypropylen oder Poly(4-Methyl-1-penten) oder Polystyrol. Bei Polyethylen-Folien kann es sich um Folien aus HDPE, LDPE oder LLDPE handeln. Es kann sich auch um Copolymeren wie beispielsweise 25 um Folien aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren oder Styrol/Butadien-Copolymeren handeln. Weiterhin können Folien aus PVC oder Polycarbonaten eingesetzt werden. Weiterhin können Folien aus polaren Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Cellophan-Folien, Polyester-Folien, wie 30 beispielsweise solche aus Polyethylenterephthalat, Polybutylen-terephthalat oder Polyethylennaphtalat oder Polyamid-Folien, wie beispielsweise Folien aus PA 6, PA 12, PA 6/66, PA 6/12 oder PA 11.

35 Bevorzugt handelt es sich bei der Folie 1 um eine Folie aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyester- oder Polyamid, ganz besonders bevorzugt sind PET-, PEN- oder Polyamid-Folien.

Bei der Folie 1 kann es sich um eine einschichtige Folie handeln.. 40 Es kann sich aber auch um eine mehrschichtige Folie handeln. Mehrschichtige Folien werden bevorzugt durch Coextrusion hergestellt. Die Schichten können aus chemisch gleichartigen, ähnlichen oder unterschiedlichen Polymeren bestehen. Beispielsweise kann eine Polyvinylalkohol-Schicht zwischen zwei Polyolefin-Folien eingebettet sein, oder LLDPE wird mit LDPE kombiniert. Der 45

Begriff mehrschichtige Folien umfasst auch Laminate aus Polymerfolien und Metallfolien, insbesondere Aluminiumfolien.

Weiterhin können die Folien auch beschichtet sein. Zu nennen sind hier beispielsweise metallisierte Folien, insbesondere Al-be-dampfte Folien oder mit SiO_2 beschichtete bzw. bedampfte Folien.

Für die Folie 2 können Polymerfolien, metallisierte Polymerfolien oder Metallfolien eingesetzt werden. Als Polymerfolien eigenen sich insbesondere die für Folie 1 offenbarten Materialien. Als Metallfolien werden insbesondere Aluminiumfolien eingesetzt, es kann sich beispielsweise aber auch um Zinnfolien, Kupferfolien oder Goldfolien handeln.

15 Besonders bevorzugte Mehrschichtmaterialien umfassen zumindest eine polare Folie in Kombination mit einer unpolaren Folie. Als Beispiele seien Verbunde aus Polyamid-Folien oder Polyester-Folien mit Polyolefin-, insbesondere mit Polyethylen- oder Polypropylen-Folien genannt. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtmaterialien aus Polyamid- und Polyester-Folien oder Verbunde die jeweils nur Polyamid- oder nur Polyester-Folien umfassen.

Das erfindungsgemäße Mehrschichtmaterial umfasst weiterhin mindestens eine Druckschicht, die durch Bedrucken oder Beschichten 25 mindestens einer der Folien mit einer Druckfarbe erhältlich ist.

Die gedruckte Schicht kann sich auf der Außenseite des Mehrschichtmaterials befinden. Bevorzugt ist die Druckschicht aber zwischen den beiden Folien angeordnet, also im Verbund eingebettet. Die Druckschicht kann sich direkt auf einer der Folien befinden, oder zwischen der Folie und der Druckschicht können sich noch eine oder mehrere andere Schichten befinden. Bevorzugt ist die Druckschicht direkt entweder auf Folie 1 oder auf Folie 2 aufgedruckt.

35 Das Mehrschichtmaterial kann auch zwei oder mehrere Druckschichten umfassen. Bevorzugt enthalten alle Druckschichten einen hyperverzweigten, funktionelle Gruppen aufweisenden Polyharnstoff mit den eingangs definierten funktionellen Gruppen. Die minimale 40 Anforderung ist aber, dass zumindest eine der Druckschichten den besagten Polyharnstoff enthält. Die Druckschichten können übereinander gedruckt werden. Beispielsweise kann als erstes eine Grundierung, z.B. mit weißer Farbe, auf eine Folie gedruckt werden und danach eine zweite Schicht mit einem einfarbigen oder mehrfarbigen Dekor. Es kann aber auch die Grundierung auf die eine Folie und das Dekor auf die andere Folie gedruckt werden, oder

aber die Grundierung auf die eine Seite und das Dekor auf die andere Seite derselben Folie.

Selbstverständlich kann ein Mehrschichtverbund auch noch weitere 5 Folien über Folie 1 und Folie 2 hinaus umfassen. Die Abfolge der Folien im Verbund wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften und Verwendungszweck des Mehrschichtmaterials bestimmt.

10 Das Mehrschichtmaterial kann auch noch weitere Schichten umfassen, mit denen sich jeweils bestimmte Eigenschaften erreichen lassen. Zu nennen sind hier insbesondere Klebeschichten mit denen einzelne oder alle Schichten miteinander verbunden werden können. Weiterhin können zusätzliche Sperrsichten eingebaut werden.

15 Beispielsweise können Polyvinylalkohol-Schichten oder Ethylen-Polyvinylalkohol-Schichten als Wasserdampfsperre eingebaut werden. Es können auch Geruchs- bzw. Aromasperren eingebaut werden. Geeignete Materialien dafür sind beispielsweise in EP-A 707 956 oder EP-A 802 045 offenbart.

20

Das Mehrschichtmaterial kann auch noch Schichten aus Drucklacken umfassen, beispielsweise zur Grundierung der Folien oder als Schutzlackierung. Dafür können einerseits übliche Drucklacke eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft werden aber Drucklacke eingesetzt werden, die mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff als Bindemittel aufweisen, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.

30 Die Druckschichten im Mehrschichtmaterial sind erhältlich durch Bedrucken oder Beschichten der Folien mittels einer dazu geeigneten Druckfarbe. Bevorzugt wird mittels Flexodruck oder Tiefdruck gedruckt, in Spezialfällen kann aber auch Siebdruck eingesetzt werden.

35

Geeignete Druckfarben sind insbesondere Verpackungsdruckfarben für den Flexodruck oder Tiefdruck. Der Begriff Verpackungsdruckfarben ist selbsterklärend und beschränkend zugleich. Bei Verpackungsdruckfarben handelt es sich um dünnflüssige, schnell trocknende Druckfarben. Sie enthalten dementsprechend relativ niedrig siedende Lösemittel. Der Siedepunkt beträgt im Regelfalle nicht mehr als 140°C. Siebdruckfarben sind ähnlich formuliert wie Flexo- oder Tiefdruckfarben, sie sind lediglich etwas viskoser eingestellt und weisen üblicherweise Lösemittel mit etwas höheren Siedepunkten auf.

Erfindungsgemäß umfasst die Druckfarbe einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff als Bindemittel, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden. Auch der Begriff 5 Bindemittel ist selbsterklärend und beschränkend zugleich. Bindemittel sind einer der Hauptbestandteile von Druckfarben und für die eigentliche Filmbildung verantwortlich. Sie sorgen für die Verankerung von Pigmenten und Füllstoffen im Farbfilm und für die Haftung auf dem Substrat und werden in der für diesen Effekt 10 notwendigen Menge eingesetzt.

Polyharnstoffe lassen sich generell aus mindestens difunktionellen Isocyanaten und mindestens difunktionellen primären oder sekundären Aminen erhalten.

15

Die vorliegende Erfindung wird mit hyperverzweigten Polyharnstoffen im eigentlichen Sinne, d.h. molekular und strukturell uneinheitlichen Polyharnstoffen ausgeführt.

20

Bevorzugt werden zur Ausführung der Erfindung reine Polyharnstoffe verwendet, d.h. Verbindungen die nur Harnstoff-Verknüpfungen aufweisen. Selbstverständlich können auch solche Polymere noch in untergeordnetem Maße Verknüpfungen aufweisen, die durch eigentlich nicht erwünschte aber unvermeidbare Nebenreaktionen 25 hervorgerufen werden. Die Erfindung umfasst aber auch die Verwendung von hyperverzweigten Polymeren, die einen gewissen Anteil von Urethan-Verknüpfungen aufweisen. Im Regelfalle handelt es sich aber zumindest bei 70% aller Verknüpfungen eines Polymers um Harnstoffbindungen, bevorzugt mindestens 80 % und ganz beson- 30 ders bevorzugt mindestens 90%.

Die Synthese der hyperverzweigten Polyharnstoffe kann bevorzugt wie im Folgenden geschildert erfolgen, ohne dass die Erfindung damit auf den Einsatz der nach dieser Herstellmethode synthetisierten Polyharnstoffe beschränkt wäre.

Bei der bevorzugten Synthese werden Di- oder Polyisocyanate mit verkappten NCO-Gruppen mit di- oder polyfunktionellen primären und / oder sekundären Aminen in einer zweistufigen Synthese umge- 40 setzt.

Bei verkappten oder blockierten Isocyanaten sind die Isocyanat-Gruppen mit sogenannten Blockierungsreagenzien umgesetzt worden. Blockierungsreagenzien zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine 45 thermisch reversible Blockierung der Isocyanat-Gruppen bei Temperaturen von in der Regel unter 160°C gewährleisten. Als Blockierungsmittel können beispielsweise aliphatische Alkohole, Phenole,

Caprolactam, 1H-Imidazol, 2-Methylimidazol, 1,2,4-Triazol, 3,5-Dimethylpyrazol, Malonsäuredialkylester, Acetanilid, Acetonoxim oder Butanonoxim eingesetzt werden. Bevorzugt kommen als Blockierungsmittel für die vorliegende Synthese lineare oder verzweigte aliphatische Monoalkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Isopropanol, Isobutanol oder 2-Ethyl-1-hexanol oder araliphatische Monoalkohole, wie Benzylalkohol oder Phenylethanol in Betracht. Besonders bevorzugt sind Butanol, Isopropanol sowie Benzylalkohol. Durch die Verkappung wird die Reaktivität des Isocyanats herabgesetzt, die Selektivität bezüglich der Reaktion mit unterschiedlich reaktiven Aminogruppen gesteigert und somit eine kontrollierte Reaktion ermöglicht.

In einem ersten Syntheseschritt (A) wird mindestens ein difunktionelles blockiertes Di- oder Polyisocyanat mit mindestens einem mindestens difunktionellen primären und / oder sekundären Amin unter Eliminierung des Blockierungsmittels umgesetzt. Die Mengenverhältnisse der Ausgangsprodukte werden dabei so gewählt, dass AB_x -Monomere entstehen, die sowohl verkappte Isocyanat-Gruppen sowie mit diesen reaktive primäre und / oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Bei x handelt es sich um eine natürliche Zahl zwischen 2 und 8. Bevorzugt beträgt x 2 oder 3. Entweder handelt es sich bei A um die verkappten Isocyanat-Gruppen und bei B um die Aminogruppen oder es kann der umgekehrte Fall vorliegen.

In zweiten Syntheseschritt (B) werden die erhaltenen AB_x -Monomere intermolekular zu einem hyperverzweigten Polyharnstoff umgesetzt.

Die Synthese kann vorteilhaft ohne Isolierung der AB_x -Monomere erfolgen. Die Trennung der einzelnen Syntheseschritte erfolgt dabei über die Reaktionstemperatur. Zunächst wird bei einer niedrigeren Temperatur, beispielsweise 20 bis 80°C die Synthese der AB_x -Monomere aus den Ausgangsstoffen vorgenommen. Anschließend wird die Polymerisation durch Erwärmen des Gemisches auf höhere Temperaturen, beispielsweise auf 90 bis 160°C vorgenommen.

Beispiele für geeignete Di- und/oder Polyisocyanate sind insbesondere leicht und billig verfügbare Isocyanate, wie aromatische Isocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, oder aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-

TDI). Natürlich können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

Die Amine werden aus Verbindungen ausgewählt, die mindestens zwei mit verkappten Isocyanat-Gruppen reaktive primäre und / oder sekundäre Amin-Gruppen tragen. Beispiele umfassen aliphatische oder araliphatische Diamine wie beispielsweise Ethylen diamin, Butylen diamin N-Alkylbutylendiamin, Hexamethylendiamin, N-Alkylhexamethylendiamin oder Toluylendiamin, aliphatische oder 10 araliphatische Triamine, wie beispielsweise Bis(aminooethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminobutyl)amin, Bis(aminopentyl)amin Bis(aminohexyl)amin, Tris(aminooethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminohexyl)amin oder Trisaminohexan. Weiterhin sind auch beliebige Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen 15 einsetzbar.

Vorteilhaft können bei der Synthese der AB_x -Moleküle weiterhin verkappte Isocyanate und Amine eingesetzt werden, die jeweils Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Durch die Wahl 20 einer geeigneter Bedingungen, beispielsweise geeigneter Temperaturen lassen sich zunächst die reaktiveren Aminogruppen und / oder reaktiveren verkappten Isocyanatgruppen miteinander zu Umsetzung bringen, während die weniger reaktiven Gruppen vorzugsweise nicht umgesetzt werden. Sie reagieren erst in einer späteren Reaktionsphase, beispielsweise bei Erhöhung der Temperatur. 25

Beispiele für verkappte Diisocyanate mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität umfassen beispielsweise Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI) oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI). Weitere Beispiele umfassen auch solche Diisocyanate, deren verkappte NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion der ersten verkappten NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten Gruppe induzieren lässt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren 35 NCO-Gruppen über ein delokalisiertes p-Elektronensystem gekoppelt sind, z.B. 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Beispiele für Amine mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität 40 sind solche, die primäre und sekundäre Aminogruppen aufweisen, beispielsweise N-Alkylbutylendiamin oder Bis(aminooethyl)amin.

Die Herstellung eines AB_2 -Moleküls sei beispielhaft für den Fall der Umsetzung eines verkappten Diisocyanates mit einem Triamin 45 erläutert. Die Verkappung des Diisocyanats kann besonders elegant erfolgen, indem man den als Verkappungsmittel eingesetzten Alkohol auch als Lösemittel für die Reaktion einsetzt, und das

10

Isocyanat in den Alkohol eintropft. Die Temperaturen sollten dabei unter 160°C, bevorzugt unter 100°C bleiben. Selbstverständlich kann man das verkappte Isocyanat auch in einer separaten Reaktion synthetisieren. 1 mol des verkappten Diisocyanates wird mit 1 mol eines Triamins mit 2 primären Aminogruppen und einer sekundären Aminogruppe, beispielsweise Diethylentriamin oder Dihexamethylenetriamin umgesetzt. Vorzugsweise reagiert die basischere sekundäre Aminogruppe des Amins mit den verkappten Isocyanatgruppen während die primären noch weitgehend nicht reagieren. Das gebildete AB₂-Molekül weist eine verkappte NCO-Gruppe sowie zwei freie NH₂-Gruppen auf. Das AB₂-Molekül kann nun zu einem hyperverzweigten Polyharnstoff polykondensiert werden.

Ein AB₂-Molekül mit zwei verkappten NCO-Gruppen und einer Amino-15 gruppe kann beispielsweise aus 1 mol eines Amins mit 3 primären Aminogruppen und 2 mol eines verkappten Isocyanates synthetisiert werden. Die notwendige Selektivität kann erreicht werden, indem man beispielsweise ein verkapptes Isocyanat mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität einsetzt.

20 Die Polymerisation kann in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden. Insbesondere geeignet als Lösungsmittel ist der als Verkappungsmittel eingesetzte Alkohol selbst, wie beispielsweise Butanol. Zur Beschleunigung der Reaktion können auch geeignete Katalysatoren zugegeben, wie beispielsweise Diazabicylooctan oder Dibutylzinn-dilaurat. Das Molekulargewicht des hyperverzweigten Polyharnstoffs lässt sich insbesondere über die Reaktionstemperatur und Reaktionszeit im Zuge der Polykondensation der AB_x-Moleküle steuern.

30 Die nach dem beschriebenen Verfahren gebildeten hyperverzweigten Polyharnstoffe sind nach der Reaktion entweder mit Amino- oder mit verkappten NCO-Gruppen terminiert. Je nach Art des eingesetzten Amins handelt es sich bei den Amino-Gruppen um NH₂-Gruppen oder auch um NHR-Gruppen, wobei es sich bei R bevorzugt um C₁-C₆-Alkylgruppen handelt. Bevorzugt sind NH₂-Gruppen.

Andere Produkte sind durch weitere Synthesevarianten zugänglich.

40 Hyperverzweigte Polyharnstoffe mit kettenverlängerten Ästen lassen sich beispielsweise erhalten, indem zur Polymerisationsreaktion neben den AB_x-Molekülen zusätzlich im molaren Verhältnis 1:1 ein verkapptes Diisocyanat oder ein Diamin zugegeben werden.

45 OH-Gruppen aufweisende Polyharnstoffe für die erfindungsgemäße Druckfarbe können beispielsweise erhalten werden, indem man den erhaltenen hyperverzweigten Polyharnstoff nachträglich modifi-

11

ziert. Besonders bevorzugt erfolgt diese Modifizierung ohne vorherige Isolierung des Polymers. Beispielsweise kann ein verkappte Isocyanat-Gruppen als terminale Gruppen aufweisender hyperverzweigter Polyharnstoff mit geeigneten OH- Gruppen umgesetzt werden. Geeignet hierfür sind insbesondere Aminogruppen und OH-Gruppen aufweisende Verbindungen. Da die Aminogruppen deutlich reaktiver sind als die OH-Gruppen aufweisenden Verbindungen, reagieren bei derartigen Molekülen fast ausschließlich die Aminogruppen. Beispiele geeigneter Verbindungen umfassen Ethanolamin, N-10 Methylmethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan oder Tris(hydroxyethyl)aminomethan.

Hierbei können alle verkappten Isocyanat-Gruppen umgesetzt werden, so dass der modifizierte Polyharnstoff nur OH-Gruppen als terminale Gruppen aufweist. Es kann aber auch nur ein Teil der 20 verkappten Isocyanat-Gruppen umgesetzt werden. Auf diese Art und Weise werden Produkte erhalten, die sowohl verkappte Isocyanat-Gruppen wie OH-Gruppen umfassen. Hyperverzweigte Polyharnstoffe, die OH-, Amino- und verkappte Isocyanat-Gruppen als Endgruppen aufweisen, lassen sich durch Verwendung eines Gemisches aus primären und / oder sekundären Diaminen und Aminoalkoholen zur abschließenden Funktionalisierung erhalten.

OH-Gruppen können aber auch seitenständig eingebaut werden, indem man geeignete Bausteine verwendet. Beispielsweise können zur 30 Kettenverlängerung Diamine, die zusätzlich über eine OH-Gruppe verfügen, z.B. 1,3-Diamino-2-propanol, verwendet werden. Bei einer anderen Vorgehensweise kann bei der eingangs erwähnten Synthese des AB₂-Moleküls ein Teil des Triamins durch einen Aminodialkohol ersetzt werden, beispielsweise durch Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin oder Bis(aminoethyl)amin. Hierdurch entstehen auch AB₂-Moleküle, die eine verkappte Isocyanat-Gruppe sowie zwei OH-Gruppen aufweisen. Durch Kondensation mit AB₂-Molekülen mit verkappten Isocyanat und Aminogruppen entstehen Polymere, die seitenständig und endständig OH-Gruppen aufweisen. 40 Derartige Polymere können außer den Harnstoff-Verknüpfungen zusätzlich noch Urethan-Verknüpfungen aufweisen.

Weitere Synthesevarianten sind in unserer noch unveröffentlichten deutschen Anmeldung DE 102 04 979.3 offenbart.

12

Die Molmasse wird vom Fachmann je nach der Art der vorgesehenen Anwendung gewählt. Bewährt haben sich Produkte mit einem Gewichtsmittel M_w von 750 bis 40 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000 g/mol und besonders bevorzugt 1500 bis 8000 g/mol.

5

Die Einheitlichkeit der hyperverzweigten Polyharnstoffe kann in bekannter Art und Weise durch das Verhältnis M_w/M_n angegeben werden. M_w/M_n beträgt im allgemeinen 1,2 bis 40, bevorzugt 1,3 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10.

10

Die hyperverzweigten Polyharnstoffe können bei der vorliegenden Erfindung auch im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, wobei vorausgesetzt wird, dass durch die Mischung keine unerwünschten Effekte, wie beispielsweise Ausfällungen eintreten.

15 Beispiele für weitere Bindemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe umfassen Polyvinylbutyral, Nitrocellulose, Polyamide, Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat sich die Kombination der hyperverzweigten Polyharnstoffe mit Nitrocellulose erwiesen. Die Gesamtmenge aller Bindemittel in der

20 erfindungsgemäßen Druckfarbe beträgt üblicherweise 5 - 35 Gew. %, bevorzugt 6 - 30 Gew. % und besonders bevorzugt 10 - 25 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile. Das Verhältnis der Mengen von hyperverzweigtem Polyharnstoff zu der Gesamtmenge aller Bindemittel liegt üblicherweise zwischen 30/100 bis 1, bevorzugt

25 40/100 - 1, wobei aber die Menge an hyperverzweigtem Polyharnstoff im Regelfalle 3 Gew. %, bevorzugt 4 Gew. % und besonders bevorzugt 5 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe nicht unterschreiten sollte.

30 Es kann ein einzelnes Lösungsmittel oder auch ein Gemisch mehrerer Lösemittel eingesetzt werden. Als Lösemittel prinzipiell geeignet sind die üblichen Lösemittel für Verpackungsdruckfarben. Insbesondere geeignet als Lösemittel für die erfindungsgemäße Druckfarbe sind Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol,

35 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, substituierte Alkohole wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Als Lösungsmittel ist weiterhin Wasser prinzipiell geeignet. Besonders bevorzugt als Lösemittel sind Ethanol bzw.

40 Gemische, die zu einem überwiegenden Teil aus Ethanol bestehen. Unter den prinzipiell möglichen Lösemitteln trifft der Fachmann je nach den Löslichkeitseigenschaften des Polyharnstoffes und der gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe eine geeignete Auswahl. Es werden üblicherweise 40 bis 80 Gew. % Lösemittel bezüglich 45 der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe eingesetzt.

Als Farbmittel können die üblichen Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie insbesondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin- oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden sowie außerdem lösliche organische Farbstoffe. Es werden üblicherweise 5 bis 25 Gew.% Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Druckfarbe kann optional weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Polyethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder Ester der Adipinsäure. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei der erfindungsgemäßen Druckfarbe kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile der Druckfarbe und beträgt bevorzugt 0 - 10 Gew. %.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Druckfarbe kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Vorteilhaft wird zunächst eine konzentrierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten und einem Teil des Lösemittels hergestellt, die später mit weiteren Bestandteilen und weiterem Lösemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Drucklacke enthalten naturgemäß keine Farbmittel, weisen aber abgesehen davon die gleichen Bestandteile auf wie die bereits geschilderten Druckfarben. Die Mengen der übrigen Komponenten erhöhen sich dementsprechend.

14

Die mit der Druckfarbe erhältliche Druckschicht weist im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung auf, wie die Druckfarbe, abgesehen davon, dass das Lösemittel und gegebenenfalls vorhandene flüchtige Bestandteile ganz oder teilweise verdampfen.

5

Die Druckschichten weisen eine hervorragende Haftung sowohl auf polaren wie unpolaren Substraten auf. Sie eignen sich insbesondere zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien mit Polyamid- oder Polyesterfolien. Mehrschichtmaterialien mit diesen Folien 10 und der erfundungsgemäßen Druckfarbe weisen eine ganz besonders gute Haftung zwischen den Schichten auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

15

Herstellung der hyperverzweigten Polyharnstoffe

Für die Erfindung wurden die folgenden hyperverzweigten Polyharnstoffe eingesetzt:

20

Beispiel 1:

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Stickstofffeinleitrohr wurden unter Begasung mit trockenem Stickstoff 10 25 Mol wasserfreies n-Butanol vorgelegt und 1000 ppm (bezogen auf Isocyanat) Diazabicyclooctan zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 60°C erwärmt und 1 Mol Toluylendiisocyanat (TDI) so zugegeben, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 70°C nicht überschritt. Nach Zugabe des TDI wurde noch 1 h bei 70°C gerührt. 30 Anschliessend wurden 0,5 Mol Diethylentriamin zugegeben, die Temperatur auf den 130°C erhöht und bei dieser Temperatur 9h reagieren gelassen. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 80°C vom Butanol befreit.

35 Für die GPC-Analytik wurden die Produkte in Dimethylacetamid aufgenommen und in Dimethylacetamid als mobile Phase analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

40

Beispiel 2:

Hyperverzweigter Polyharnstoff mit zusätzlichen OH-Gruppen

45 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Stickstofffeinleitrohr wurde unter Begasung mit trockenem Stickstoff 10 mol trockenes Butanol vorgelegt und 1000 ppm (bezogen auf Iso-

15

cyanat) Dibutylzinndilaurat zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 60°C erwärmt und 1 Mol Isophorondiisocyanat (IPDI) so zugegeben, daß die Temperatur der Reaktionsmischung 70°C nicht überschritt. Nach Zugabe des IPDI wurde noch 1 h bei 70°C gerührt. 5 Anschließend wurde ein Gemisch aus 0,438 mol Diethylentriamin und 0,125 mol Diethanolamin zugegeben, und die Temperatur für 10 h auf 125°C, danach für nochmals 10 h auf 135°C erhöht. Danach wurde die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 80°C vom Butanol befreit.

10

Für die GPC-Analytik wurden die Produkte in Dimethylacetamid aufgenommen und in Dimethylacetamid als mobile Phase analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

15

Beispiel 3:

Nachträgliche Modifizierung der Endgruppen

20 In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Stickstofffeinleitrohr wurde unter Begasung mit trockenem Stickstoff 10 mol trockenes Butanol vorgelegt und 1000 ppm (bezogen auf Isocyanat) Dibutylzinndilaurat zugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 60°C erwärmt und 1 Mol IPDI so zugegeben, dass die Temperatur der 25 Reaktionsmischung 70°C nicht überschritt. Nach Zugabe des Isocyanats wurde noch 1 h bei 70°C gerührt. Anschliessend wurde 0,5 mol Diethylentriamin zugegeben, die Temperatur auf 125°C erhöht und bei dieser Temperatur 10 h reagieren gelassen. Danach wurde die Temperatur auf 135°C erhöht und nochmals 10 h bei dieser 30 Temperatur gerührt. Anschliessend wurden 0,5 mol Diethanolamin zugegeben, nochmals 5 h bei 135°C gerührt und anschließend die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum bei 80°C vom Butanol befreit.

35 Für die GPC-Analytik wurde das Produkt in Dimethylacetamid aufgenommen und in Dimethylacetamid als mobile Phase analysiert.

40

45

16

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse

Nr.	Iso-cyanat	Amin oder Amin-mischung	Zeit / Temperatur	Endgruppen-Modifizierung	Produkt, Molekulargewicht aus GPC-Daten (PMMA-Eichung)	
					Mw	Mn
1	1 mol TDI	Diethylen-triamin	9 h bei 130 °C	nein	4410	2500
2	1 mol IPDI	0,438 Mol Diethylen-triamin + 0,125 Mol Diethanol-amin	10 h bei 125 °C und 10 h bei 135°C	nein	3680	2290
3	1 mol IDPI	0,5 mol Diethylen-triamin	10 h bei 125 °C und 10 h bei 135°C	Mit 0,5 mol Diethanol-amin	4230	2110

Herstellung von Druckfarben

Es wurden mehrere Flexodruckfarben durch intensives Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt.

30

70,0 Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)
 6,0 Hyperverzweigter Polyharnstoff
 8,0 Nitrocellulose (Wolf)
 35 1,0 Oleamid (Croda)
 0,5 PE-Wachse (BASF AG)
 2,0 Dibutylphthalat (Brenntag)
 10,5 Ethanol
 2,0 Haftvermittler Titanelat (Du Pont)

40

In einer zweiten Serie wurden die gleichen Komponenten eingesetzt, aber lediglich der Haftvermittler weggelassen. Zu Vergleichszwecken wurden außerdem Flexodruckfarben mit konventionellen PU-Bindemitteln hergestellt (PUR 7313 (BASF)), die gemäß dem Stand der Technik üblicherweise für diesen Zweck eingesetzt werden. In Tabelle 2 sind die Formulierungen zusammengestellt:

45

Tabelle 2: Zusammensetzung der getesteten Druckfarben

	Nr.	Bindemittel	Haftvermittler
5	Druckfarbe 1	Gemäß Beispiel 1	ja
	Druckfarbe 2	Gemäß Beispiel 1	nein
	Druckfarbe 3	Gemäß Beispiel 2	ja
	Druckfarbe 4	Gemäß Beispiel 2	nein
	Druckfarbe 5	Gemäß Beispiel 3	ja
	Druckfarbe 6	Gemäß Beispiel 3	nein
10	Druckfarbe 7	Konventionelles PU- Bindemittel (PUR 7313 (BASF))	ja
15	Druckfarbe 8	Konventionelles PU- Bindemittel (PUR 7313 (BASF))	nein

Haftung auf Substraten

20 Es wurde sie Haftung der erfindungsgemäßen auf polaren Folien aus Polyamid und PET sowie auf einer unpolaren Folie aus PP bestimmt.

Messmethode:

25 Das Prüfverfahren "Tesafestigkeit" dient zur Bestimmung der Haftung eines Druckfarbenfilms auf dem Bedruckstoff.

Durchführung der Prüfung

30 Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf der jeweiligen Folie angedruckt oder mit einem 6 μm -Rakel aufgezogen. Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104, Beiersdorf AG) wird auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen. Dieser Vorgang wird auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit einem neuen Tesabandstreifen 4 mal wiederholt. Jeder Tesastreifen wird nacheinander auf ein weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgt sofort nach Applikation der Farbe.

40

Auswertung

45 Es erfolgt eine visuelle Prüfung der Oberfläche des Prüflings auf Beschädigung. Die Benotung erfolgt von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut). In Tabellen 3 und 4 sind die Ergebnisse der Tests zusammengefasst.

Tabelle 3: Testergebnisse mit Druckfarben, die Haftvermittler enthalten

	PP-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
5	Druckfarbe 1	5	2
	Druckfarbe 3	5	1
	Druckfarbe 5	5	1
10	Druckfarbe 7 (Ver- gleich)	5	1

Tabelle 4: Testergebnisse mit Druckfarben, die keinen Haftvermittler enthalten

	PP-Folie (MB 400)	PET-Folie (Melinex 800)	Polyamid-Folie (Walomid XXL)
15	Druckfarbe 2	5	2
	Druckfarbe 4	5	1
	Druckfarbe 6	5	1
20	Druckfarbe 8 (Ver- gleich)	1	1

Herstellung von Verbundmaterialien

25 Mit den Druckfarben 1 bis 8 wurden Mehrschichtmaterialien hergestellt mit verschiedenen Folien hergestellt. Die Qualität der Verbunde wird durch die Bestimmung der Verbundhaftung zwischen zwei durch Kaschierung verbundenen Folien bestimmt.

30 Beispiele 4 - 10

Allgemeine Arbeitsvorschrift

35 Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf Folie 1 als Bedruckstoff angedruckt. Parallel dazu wird die Kaschierfolie (Folie 2) mit einer Kleber-Härter-Mischung (R & H MOR-FREE A 4123 / Härter C 88)) so beschichtet, dass eine Filmdicke von etwa 6 µm resultiert. Beide Folien werden anschließend so verpresst, dass die Druckfarbe und der Kleber in Kontakt kommen. Nach dem 40 Verpressen werden die Verbundfolien 3 Tage bei 60°C gelagert und danach der Verbundwert bestimmt. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Testmethode:

Mess- und Prüfgeräte: Zugfestigkeitsprüfgerät Fa. Zwick
--
Stanzwerkzeug (Breite: 15mm)

5

Von dem zu testenden Verbundmaterial werden mindestens je 2 Streifen (Breite: 15mm) längs und quer zur Folienbahn zugeschnitten werden. Zur Erleichterung der Trennung (Delaminierung) des Verbundes können die Enden der ausgestanzten Streifen in ein ge-
10 eignetes Lösungsmittel (z.B. 2-Butanon) getaucht werden, bis sich die Materialien voneinander lösen. Danach wird das Muster wieder sorgfältig getrocknet. Die delaminierten Enden der Prüflinge werden in den Zugfestigkeitsprüfer eingespannt. Der weniger dehnfähige Film wird in die obere Klemme eingelegt werden. Beim Anlauf
15 der Maschine sollte das Ende des Musters im rechten Winkel zur Zugrichtung gehalten werden, wodurch ein konstanter Zug gewährleistet wird. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 100 mm/min., der Abzugswinkel der getrennten Filme zum nichtgetrennten Komplex 90°.

20 Auswertung:

Abgelesen wird der Verbundwert als Mittelwert, Angabe in N / 15mm.

25

30

35

40

45

Beispiel	Folie 1	Folie 2	Druckfarbe	Haftver- mittler	Verbundwert (N/15 mm)
	Bedruckstoff	Kaschierfolie			
Beispiel 4	Polyamid	PE	Druckfarbe 1	Ja	7,7
Beispiel 5	Polyamid	PE	Druckfarbe 2	nein	9,5
Beispiel 6	PE	PE	Druckfarbe 1	Ja	4,5
Beispiel 7	PE	PE	Druckfarbe 2	nein	3,2
Beispiel 9	PP	PE	Druckfarbe 1	Ja	3,3
Beispiel 10	PP	PE	Druckfarbe 2	nein	4,2
Vergleichs- beispiel 1	Polyamid	PE	Druckfarbe 7	Ja	< 0,5
Vergleichs- beispiel 2	Polyamid	PE	Druckfarbe 8	nein	< 0,5
Vergleichs- beispiel 3	PP	PE	Druckfarbe 7	Ja	2,5
Vergleichs- beispiel 4	PP	PE	Druckfarbe 8	nein	< 0,5

Tabelle 5: Ergebnisse zu den Verbunden, Polyamid-Folie: Walomid XXL, PET-Folie : Melinex 800,
PP-Folie MB 400

21

Die Testergebnisse zeigen, dass die Haftung der erfindungsgemäßen Druckfarben auch auf chemisch verschiedenen Folientypen durch die Verwendung der hyperverzweigten Polyharnstoffe im Vergleich zu 5 konventionellen Bindemitteln deutlich verbessert wird.

Besonders überraschend ist die Tatsache, dass auf Haftvermittler verzichtet werden kann und dennoch sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

10

Die Vorteile im Vergleich zum Stand der Technik sind bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtmaterialien noch deutlicher ausgeprägt. Bei konventionellen Systemen wird bei polaren Folien nach Weglassen des Haftvermittlers überhaupt keine Haftung mehr erzielt. 15 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtmaterialien mit hyperverzweigten Polyharnstoffen zeigen gerade bei Verwendung von polaren Folien eine hervorragende Haftung.

Dieses Ergebnis ist umso überraschender als die einfachen Tesa- 20 tests dieses sehr gute Ergebnis nicht erwarten ließen.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Mehrschichtmaterial zum Herstellen von Verpackungen umfassend
5 mindestens
 - eine Folie 1 aus einem polymeren Material,
 - mindestens eine Druckschicht, erhältlich durch Bedrucken oder Beschichten mit einer Druckfarbe,
 - 10 • eine weitere Folie 2,dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfarbe mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff als Bindemittel umfasst, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.
2. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckschicht zwischen den beiden Folien angeordnet
20 ist.
3. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckschicht direkt auf die Folie 1 oder Folie 2 aufgedruckt ist.
- 25 4. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass es sich bei der Folie 1 um eine mehrschichtige Folie handelt.
- 30 5. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, das es sich bei der Folie 1 um eine Folie ausgewählt aus der Gruppe von Polyethylen-, Polypropylen-, Polystyrol-, Polyester- oder Polyamidfolien handelt.
- 35 6. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 5., dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Folie 1 um eine polare Folie ausgewählt aus der Gruppe von PET-, PEN- oder Polyamid-Folien handelt.
- 40 7. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der weiteren Folie 2 um eine Folie ausgewählt aus der Gruppe von Polymerfolien, metallisierten Polymerfolien oder Metallfolien handelt.

8. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie 2 um eine Polyolefin-Folie handelt.
- 5 9. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Material zusätzlich eine Geruchssperrschicht umfasst.
10. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass das Material zusätzlich eine oder mehrere Klebeschichten aufweist.
11. Mehrschichtmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mehrschichtmaterial zusätzlich mindestens eine Lackschicht als Grundierung oder Schutz aufweist.
12. Mehrschichtmaterial gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lackschicht mindestens einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff als Bindemittel aufweist, wobei die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.
- 25 13. Druckfarbe für den Flexo- und/oder Tiefdruck, mindestens umfassend ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff handelt und die funktionellen Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Isocyanat-Gruppen ausgewählt werden.
- 30 14. Verwendung einer Druckfarbe gemäß Anspruch 13 zum Bedrucken von Kunststoff- oder Metallfolien.
- 35 15. Verwendung einer Druckfarbe gemäß Anspruch 13 zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.
- 40 16. Drucklack mindestens umfassend mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein polymeres Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der polymeren Bindemittel um einen funktionelle Gruppen aufweisenden, hyperverzweigten Polyharnstoff handelt und die funktionellen
- 45

24

Gruppen aus der Gruppe von Amino-, OH- oder verkappten Iso-cyanat-Gruppen ausgewählt werden.

17. Verwendung eines Drucklackes gemäß Anspruch 16 zum Grundieren
5 von Kunststoff- oder Metallfolien oder als Schutzschicht.

18. Verwendung eines Drucklackes gemäß Anspruch 16 zum Herstellen von Mehrschichtmaterialien.

10**15****20****25****30****35****40****45**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04286A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/00 C09D201/00 C09D11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 451 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 16 October 1991 (1991-10-16) claims 1,3 page 4, line 27 – line 29 examples 1,6 ---	13-17
A	GB 2 324 797 A (COURTAULDS COATINGS) 4 November 1998 (1998-11-04) claim 1 ---	1
P, X	WO 02 36697 A (BASF AG ;BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10 May 2002 (2002-05-10) claims 1-5,9,17 -----	13-17

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 August 2003

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04286

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0451657	A	16-10-1991	DE AT AU AU BR CA CS CZ DE DK EP ES FI JP MX PL PL SK RU TR US	4011376 A1 129721 T 635119 B2 7411191 A 9101375 A 2039902 A1 9100970 A3 9600242 A3 59106792 D1 451657 T3 0451657 A2 2079503 T3 911639 A 4225013 A 25217 A 289752 A1 169631 B1 278984 B6 2002774 C1 25200 A 5319052 A	10-10-1991 15-11-1995 11-03-1993 10-10-1991 26-11-1991 08-10-1991 19-02-1992 12-02-1997 07-12-1995 18-12-1995 16-10-1991 16-01-1996 08-10-1991 14-08-1992 01-12-1993 24-02-1992 30-08-1996 06-05-1998 15-11-1993 01-01-1993 07-06-1994
GB 2324797	A	04-11-1998	AU WO	7223998 A 9850453 A1	27-11-1998 12-11-1998
WO 0236697	A	10-05-2002	AU CA WO EP	2178402 A 2427151 A1 0236697 A1 1335956 A1	15-05-2002 28-04-2003 10-05-2002 20-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04286

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/00 C09D201/00 C09D11/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 451 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 16. Oktober 1991 (1991-10-16) Ansprüche 1,3 Seite 4, Zeile 27 – Zeile 29 Beispiele 1,6 ---	13-17
A	GB 2 324 797 A (COURTAULDS COATINGS) 4. November 1998 (1998-11-04) Anspruch 1 ---	1
P, X	WO 02 36697 A (BASF AG ;BRUCHMANN BERND (DE); KACZUN JUERGEN (DE); POGANIUCH PETE) 10. Mai 2002 (2002-05-10) Ansprüche 1-5,9,17 -----	13-17

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

29. August 2003

10/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0451657	A	16-10-1991		DE 4011376 A1 AT 129721 T AU 635119 B2 AU 7411191 A BR 9101375 A CA 2039902 A1 CS 9100970 A3 CZ 9600242 A3 DE 59106792 D1 DK 451657 T3 EP 0451657 A2 ES 2079503 T3 FI 911639 A JP 4225013 A MX 25217 A PL 289752 A1 PL 169631 B1 SK 278984 B6 RU 2002774 C1 TR 25200 A US 5319052 A		10-10-1991 15-11-1995 11-03-1993 10-10-1991 26-11-1991 08-10-1991 19-02-1992 12-02-1997 07-12-1995 18-12-1995 16-10-1991 16-01-1996 08-10-1991 14-08-1992 01-12-1993 24-02-1992 30-08-1996 06-05-1998 15-11-1993 01-01-1993 07-06-1994
GB 2324797	A	04-11-1998		AU 7223998 A WO 9850453 A1		27-11-1998 12-11-1998
WO 0236697	A	10-05-2002		AU 2178402 A CA 2427151 A1 WO 0236697 A1 EP 1335956 A1		15-05-2002 28-04-2003 10-05-2002 20-08-2003

This Page Blank (uspto)